

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



# JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 10209147

(43)Date of publication of application: 07.08.1998

---

(51)Int.Cl.

H01L 21/316  
H01L 29/78

---

(21)Application number: 09008949

(71)Applicant: NEC CORP

(22)Date of filing: 21.01.1997

(72)Inventor: KODAMA NORIYUKI

---

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve hot carrier resistance of a transistor by preventing the water content in an interlayer film from diffusing and lessening the amount of water content in this film.

SOLUTION: An oxide film 8 200nm thick is formed just above a transistor at 400° by the atmospheric pressure CVD method and implanted with Si ions  $28\text{Si}^+$  at 10keV,  $1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>2</sup>, and a BPSG film 9 is deposited. This step for ion implantation of the oxide film 8 modifies the surface to form a denatured layer 16 of several tens nm on the surface layer of the oxide film 8. This denatured layer suppresses the water content from diffusing from the upper layer, layer, reduces the amount of water content reaching the transistor and improves the life of the n-type transistor. The ion implantation in the BPSG film 9 removes the water content absorbed by the film surface to more improve the life.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-209147

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316  
29/78

H 0 1 L 21/316  
29/78

P  
3 0 1 N

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-8949

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月21日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 児玉 紀行

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

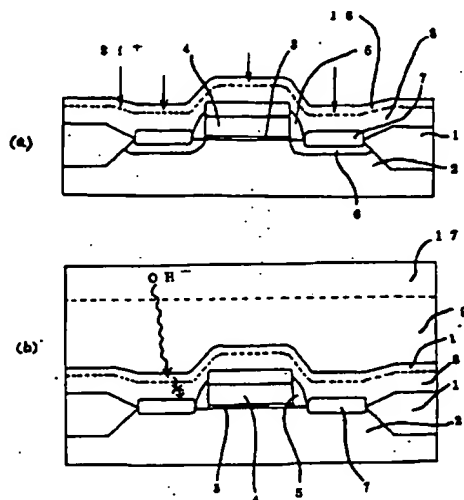
(74) 代理人 弁理士 菅野 中

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 トランジスタのホットキャリア耐性を向上させるためには、層間膜中の水分の拡散を防止し、かつ層間絶縁膜中の水分量を低減させる。

【解決手段】 トランジスタ直上に酸化膜8を常圧CVD法を用いて、400度で膜厚200nm形成し、その酸化膜8中に、シリコンイオン ( $^{28}\text{Si}^+$ ) を10KeVで、 $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$  注入する。その後、BPSG膜9を堆積する。酸化膜8中へのイオン注入工程において、表面改質され、酸化膜8の表層に数10nm程度の変質層16が形成される。この変質層16が、上層からの水分の拡散を抑制し、トランジスタに到達した水分量を低減でき、N型トランジスタの寿命が向上できる。さらに、BPSG膜9中にイオン注入することにより、膜表面に吸湿した水分をも除去でき、更に寿命を向上できる。



- 1 素子分離酸化膜
- 2 ウエル領域
- 3 ゲート酸化膜
- 4 ゲート電極
- 5 サイドウォール
- 6 拡散層
- 7 チタンレリタイル
- 8 酸化膜
- 16 変質層

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 機能素子形成工程と、絶縁膜形成工程と、改質工程とを有する半導体装置の製造方法であって、

機能素子形成工程は、半導体基板上にトランジスタを形成する処理であり、

絶縁膜形成工程は、前記トランジスタを被覆して基板上に絶縁膜を形成する処理であり、

改質工程は、前記絶縁膜にイオン注入し、該絶縁膜の吸湿性を低下させる処理であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 機能素子形成工程と、下層絶縁膜形成工程と、第1改質工程と、上層絶縁膜形成工程と、第2改質工程とを有する半導体装置の製造方法であって、機能素子形成工程は、半導体基板上にトランジスタを形成する処理であり、

下層絶縁膜形成工程は、前記トランジスタを被覆して基板上に下層の絶縁膜を形成する処理であり、

第1改質工程は、前記下層絶縁膜にイオン注入し、該下層絶縁膜の吸湿性を低下させる処理であり、

上層絶縁膜形成工程は、前記下層絶縁膜上に上層の絶縁膜を形成する処理であり、

第2改質工程は、前記上層絶縁膜にイオン注入し、該上層絶縁膜の吸湿性を低下させる処理であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】 半導体基板上に形成されたトランジスタに絶縁膜と金属層を多層に積層する際に、各絶縁膜を形成した後にイオン注入を施すことを特徴とする請求項1又は2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記絶縁膜の水分が多量に含まれる領域の深さよりも深くイオン注入を施すことを特徴とする請求項1、2又は3に記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置の製造方法に関し、特に、半導体装置の層間絶縁膜に含まれる水分を低減し、耐湿性の優れた層間絶縁膜を形成する半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 図3は、従来のMOS型トランジスタの製造工程を示した図である。図3を参照しながら、従来技術に関して説明する。

【0003】 図3(a)に示されるように、シリコン基板上に、素子分離のための酸化膜1が形成され、ウエル領域2がイオン注入を用いて形成され、しきい値制御のためのイオン注入を行い、ゲート酸化膜3、ゲート電極4が形成され、ゲート電極4の両側に、 $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ 程度で比較的低濃度の不純物がイオン注入される。

【0004】 その後、酸化膜が堆積された後に、異方性

2

エッチングにより、ゲート電極4の両側にサイドウォール5が形成される。その後、汚染防止膜が形成された後に、不純物が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 程度イオン注入され、熱処理により不純物を活性化することにより、拡散層6が形成される。

【0005】 次に、図3(b)に示されるように、拡散層6の抵抗値を低くするために、拡散層6をチタンなどの高融点金属でシリサイド化合物7に変換する方法が行われる。

【0006】 その後、常圧CVD法を用いて、トランジスタ直上に酸化膜8が形成され、次にBP SG膜9が形成され熱処理が施されて、平坦化処理が施される。また、近年は、化学的機械研磨法(Chemo-Mechanical Polishing)により、熱処理工程を経ずに平坦化を行う方法がある。

【0007】 次に、コンタクト孔が開孔され、アルミ配線が形成される(図示せず)。アルミ配線を形成した後の熱処理では、アルミの耐熱性が低いために、必然的に、400度程度以下の低温の熱処理しか施せない。したがって、図4(a)に示されるように、下層のアルミ電極10と上層のアルミ電極との間の絶縁を保つ層間絶縁膜の形成には、プラズマCVD法を用いて、プラズマ酸化膜11が形成される。また、アルミ配線の段差を平坦化する方法として、図4(b)に示されるように、液体上のSOG(Spin On Glass)膜12が塗布され、300から400程度の熱処理で硬化される工程が施されている。

【0008】 以上述べたように、トランジスタ上には、さまざまな種類の層間絶縁膜が形成されている。これらの膜は、低温で形成されるために、膜中に多量の水分を含み、水分の拡散係数が通常の熱酸化膜に比べて著しく高いことが問題となっている。また、SOG膜、BP SG膜では、膜中に含まれる不純物の影響により、更に吸湿性が高くなっている。

【0009】 図3(b)に示すように、BP SG膜中の水分は、BP SG膜上のプラズマ酸化膜が形成される際、あるいは、以降の熱処理において、BP SG膜表面近傍の水分が閉じ込められ、BP SG膜を通過して13に示すように、基板方向に拡散する。尚、水分はOH基の状態、シリコン酸化膜中を拡散する。

【0010】 また、図4(b)に示されるように、上層のプラズマ酸化膜、SOG膜に含まれる水分も、工程を経るにつれて、これらの膜中から、14のように下地のトランジスタの方向に拡散する。

【0011】 以上のような層間絶縁膜の形成工程において拡散して、トランジスタのゲート酸化膜、基板界面、サイドウォール酸化膜、基板界面に達した水分は、トランジスタの動作中に、発生したホットキャリアにより、界面準位の生成要因となり、トランジスタ特性の変動原因となる。つまり、層間絶縁膜からの水分拡散が、ホッ

3

トキャリア耐性を低下させ、長期信頼性の低下の要因となるという問題があった。

【0012】吸湿性を低減させ、膜中の水分を除去する方法として、図3(c)に示されるように、BPSG膜形成後に、高温の熱処理を施す方法がある。この方法では、BPSG膜中の水分が除去できるだけでなく、BP SG (Boron-Phosphorous Doped Silicate Glass) 膜9、酸化膜8が稠密になり、水分の拡散係数が小さくなる。

【0013】しかし、熱処理温度が高いと、図3(c)のように、シリサイドの結晶粒が、凝集して配線切れを発生させ抵抗値が高くなるため、このことが、熱処理温度を制限している。また、熱処理条件によっては、シリサイドと酸化膜との間に、はがれが生じる場合もある。

【0014】以上の点を考慮して、チタンを用いたシリサイドが用いられている場合は、BPSG膜の熱処理では、800度程度以下の、RTA(急速加熱法)が用いられており、望ましくは更に低温化する必要がある。また、コバルト等の他の高融点金属が用いられる場合には、更にプロセス温度を低温化する必要がある。つまり、膜形成後に高温熱処理を施すことにより、耐湿性を向上させることは困難となる。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】特開平4-14224号公報では、SOG(Spin On Glass)膜表面の水分を低減する方法として、図5に示されるように、酸素、窒素、アルゴン等のガスを用いて、プラズマ処理を行う方法が開示されている。図5に示される技術では、アルゴンガスを用い、電力120W、減圧処理室の真空度を0.5 Torrとして、アルゴンガスをプラズマ化し、プラズマ処理前後の水分量を比較したところ、プラズマ処理により、表面の水分量が1桁減少したことが明らかになっている。

【0016】しかし、この方法では、プラズマが酸化膜表面に照射される際の衝突エネルギーで酸化膜表面に吸着している水分を脱離させるため、アルゴンは、酸化膜中に深くは侵入できず、膜中の水分を除去する硬化は小さい。また、比較的厚い領域での水分の拡散を妨げるような変質層を形成できないという問題点がある。

【0017】また、特開平2-033926号公報では、ポリイミドに、たとえばリンのような不純物をイオン注入することにより、ポリイミド表面に変質層が形成され、この層により大気と外部が隔離されるため、水分が内部に拡散しないとしている。同様な例として、1995年 VLSI Multi layer Interconnection circuit Conferenceのプロシーディングのp90には、図4(c)のように、SOG膜にアルゴン等のイオンを注入して、変質層を形成する方法が述べられている。

【0018】以上2つの公知例では、層間絶縁膜は純粋

4

な酸化膜ではなく、ポリイミド、SOG膜のような有機系の残留物を多量に含有しており、これが、吸湿性を高くしている原因であった。後者の公知例では、アルゴンイオンを $1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup>程度注入すると、膜の密度が1.57 g/cm<sup>3</sup>から2.15 g/cm<sup>3</sup>と、稠密になっており、膜構造の変化があったことを示している。これは、イオン注入による、物理的な衝撃の効果、局所的な熱処理の効果で、膜中の残留有機物のC-H結合が、より安定なC-C, Si-C, O-C結合に置換わったため、変質層(図4(c)参照)15が膜表面に形成できたことを示している。

【0019】以上説明したように、SOG膜、ポリイミド膜の表面に変質層を形成する方法では、外部からの水分の吸収、膜から外部への放出は防ぐことができる。しかしながら、これらの膜の下層にあるBPSG膜等の内部には、すでに多量の水分を含有しており、この水分の低減方法、水分の拡散の防止方法については意図されていない。

【0020】トランジスタのホットキャリア耐性を向上させるためには、上層のSOG膜、プラズマ酸化膜の表面の耐湿性を向上させるだけではなく、トランジスタ直上の酸化膜、その上に形成されるBPSG膜に含有される水分量を低減するとともに、上層からの水分の拡散を防ぐ必要がある。この際に、前述のように、拡散層のシリサイドの凝集、層間絶縁膜間のはがれといった問題を引き起こさない方法が必要である。

【0021】本発明の目的は、層間絶縁膜中の水分の拡散を抑制し、層間絶縁膜中の水分量を低減させる半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明に係る半導体装置の製造方法は、機能素子形成工程と、絶縁膜形成工程と、改質工程とを有する半導体装置の製造方法であって、機能素子形成工程は、半導体基板上にトランジスタを形成する処理であり、絶縁膜形成工程は、前記トランジスタを被覆して基板上に絶縁膜を形成する処理であり、改質工程は、前記絶縁膜にイオン注入し、該絶縁膜の吸湿性を低下させる処理である。

【0023】また、本発明に係る半導体装置の製造方法は、機能素子形成工程と、下層絶縁膜形成工程と、第1改質工程と、上層絶縁膜形成工程と、第2改質工程とを有する半導体装置の製造方法であって、機能素子形成工程は、半導体基板上にトランジスタを形成する処理であり、下層絶縁膜形成工程は、前記トランジスタを被覆して基板上に下層の絶縁膜を形成する処理であり、第1改質工程は、前記下層絶縁膜にイオン注入し、該下層絶縁膜の吸湿性を低下させる処理であり、上層絶縁膜形成工程は、前記下層絶縁膜上に上層の絶縁膜を形成する処理であり、第2改質工程は、前記上層絶縁膜にイオン注入

5

し、該上層絶縁膜の吸湿性を低下させる処理である。

【0024】また、半導体基板上に形成されたトランジスタに絶縁膜と金属層を多層に積層する際に、各絶縁膜を形成した後にイオン注入を施す。

【0025】また、前記絶縁膜の水分が多量に含まれる領域の深さよりも深くイオン注入を施す。

【0026】

【作用】図6は、本発明の作用を示すために、イオン注入前後での層間絶縁膜の吸湿性、水分量を2次イオン質量測定法で測定した実験結果である。

【0027】図6(a)に、酸化膜中の吸湿性を調べるために、2次イオン質量分析装置を用いて水素分布を測定した結果を示す。酸化膜は、常圧CVD法を用いて、低温で形成した酸化膜である。この膜には、Si-Hに起因する水素を多量に含むために、これがバックグラウンドとなり、外気から吸収する水分の検出が困難である。

【0028】そこで、同位体の重水素と水素とに代えて、重水(D<sub>2</sub>O)を用い、吸湿試験を行った。したがって、外来の水分は、重水素の分布である。

【0029】酸化膜にイオン注入を施さない試料では、分布aのように、膜中に重水素が $6 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 含まれているが、シリコンイオン( $^{28}\text{Si}^+$ )を10KeVで、 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 注入した試料では、分布bのように、重水素が表面近傍で $4 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ であるが、表面から深さ40nmまでの領域cで、重水の拡散が抑えられており、シリコン基板まで到達した重水素量は、1/5程度に低減できている。

【0030】注入イオン種は、シリコンに限らず、酸素、窒素でも同様の効果があった。つまり、高ドースのイオン注入により、酸化膜表面が改質されて、吸湿性が低下したことを示している。この変質層は、シリコンが注入された領域に対応する。つまり、前述の条件では、30nm程度である。この注入条件で、下地基板の温度は、200度以下に保たれていた。

【0031】更に、図6(b)にBPSG膜中にイオン注入した場合の作用を示す。BPSG膜の堆積直後には、分布dのように、膜表面から200nmの深さまで、水素が $3 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 程度含まれている。これは、出炉後の降温時、保管中に外気から吸収した水分である。この膜にシリコンイオンを50KeVで、電流量5mAの条件で、ドース量 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 注入した直後の水素分布では、分布eのように、表面近傍の水素濃度は、 $2 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ に低減できている。つまり、高ドースのイオン注入は、膜中に含まれる水分を除去する作用もある。この場合、シリコンが到達する距離は、水分が多量に存在する深さよりも深く設定することにより、効果的に水分除去できる。

6

【0032】本作用は、原料ガスに有機成分を用いるBPSG膜だけではなく、シラン系の原料ガスを用いるBPSG膜、低温形成の酸化膜でも確認された。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図により説明する。

【0034】(実施形態1)図1は、本発明の実施形態1を工程順に示す断面図である。

【0035】図1(a)において、下地のトランジスタ作製までの処理は、従来例と同様である。

【0036】図1(a)に示すように、トランジスタ直上に常圧CVD法を用いて400度で膜厚200nmの酸化膜8を形成する。そして、酸化膜8中にシリコンイオン( $^{28}\text{Si}^+$ )を、10KeVで $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 注入する。この条件では、シリコンイオンは、下地のトランジスタに到達しない。

【0037】その後、図1(b)に示すように、BPSG膜9を酸化膜8上に1000nm程度堆積する。これ以降は、従来通りの工程を経て、トランジスタを作製することとなる。

【0038】図1(a)に示す酸化膜8中へのイオン注入工程において、酸化膜8の表面が改質され、酸化膜8の表層に数10nm程度の変質層16が形成される。この変質層16が、上層のBPSG膜9からの水分(OH-)の拡散(図1(b)参照)を抑制し、トランジスタに到達する水分量を低減でき、N型トランジスタの寿命を向上することができる。

【0039】さらに、酸化膜8上に積層したBPSG膜9中にシリコンイオン( $^{28}\text{Si}^+$ )をイオン注入することにより、BPSG膜9の多量の水分を含む表層17に吸湿した水分をも除去でき、更に寿命を向上できる。

【0040】以上のように図1(a)に示す工程により、作用の項で述べた実験結果より推定して、トランジスタに到達する水分量は、従来の工程を経た場合に比べて、1/5程度に低減できていると考えられる。これにより、N型トランジスタの寿命(トランスコンダクタンスが10%変動するまでの時間)が、 $2 \times 10^5$ 秒から $7 \times 10^5$ 秒に向上した。

【0041】(実施形態2)図2は、本発明の実施形態2を示す断面図である。

【0042】図2に示す実施形態2において、BPSG膜9を形成するまでの処理は、実施形態1と同様に行われる。

【0043】図2に示すように、BPSG膜9の形成後に、コンタクト開口、アルミ電極を形成し、その後に、BPSG膜9にシリコンイオンを $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 程度注入する。その後、直ちに、BPSG膜9に層間絶縁膜としてプラズマ酸化膜を形成し、その後は、従来のように、更に上層の電極を形成してトランジスタを完成させる。

7

【0044】以上の工程により、BPSG膜9の下層に位置する下地の酸化膜8へのイオン注入により、水分の拡散を抑止するだけでなく、作用の項で示したように、高濃度の水分を含有するBPSG膜9の表層17にイオンを注入する処理を施すことにより、水分18をBPSG膜9の表層17から外部に放出し、水分量を低減できるため、トランジスタの寿命を $2 \times 10^5$ 秒から $1 \times 10^6$ 秒に向上することができる。

【0045】実施形態2において、BPSG膜9中にイオンを注入する処理工程により、BPSG膜9の表層17に変質層が形成され、上層の層間絶縁膜からの水分の拡散をも抑えることができる。しかし、上層のプラズマ酸化膜等の低温形成した層間絶縁膜とBPSG膜の積層構造の水分の分布を測定したところ、外気、水洗時に吸湿したBPSG膜表面の水分量が、他の膜に比べて非常に多量であった。このことから、BPSG膜9の表層17の水分量を低減するだけでも、トランジスタのホットキャリア耐性向上の効果は、大きいといえる。

【0046】外気からの吸湿、洗浄工程での吸湿をできるだけ防ぐために、本実施形態2では、BPSG膜9へのイオン注入は、アルミ配線の形成工程直後（プラズマ酸化膜形成直前）に行ったが、配線へのダメージが懸念される場合は、イオン注入は、BPSG膜9の堆積直後に行なっても、充分効果がある。

【0047】本実施形態2では、BPSG膜9の下方の酸化膜8中にもイオン注入して、水分の拡散を抑制しているが、BPSG膜9にのみへのイオン注入だけでも、効果はある。したがって、どの層間絶縁膜中に本発明の方法を取り入れてイオン注入の処理を行なうかは、製造コスト、プロセスの差を考慮して、最も効果的で、安価な方法を採用すればよい。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、層間絶縁膜中にイオン注入を施すことにより、絶縁膜の表面改質処理を施して、絶縁膜の表面近傍に変質層を形成

8

し、この変質層により水分の拡散を抑制するため、下地に形成されたトランジスタのホットキャリア耐性を向上することができる。

【0049】また、イオン注入処理により、多層の絶縁膜の表面近傍に含まれる水分量を低減するため、下地のトランジスタに到達する水分量を低減することができ、ホットキャリア耐性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態1を製造工程順に示す断面図である。

【図2】本発明の実施形態2を示す断面図である。

【図3】従来例を製造工程順に示す断面図である。

【図4】従来例を製造工程順に示す断面図である。

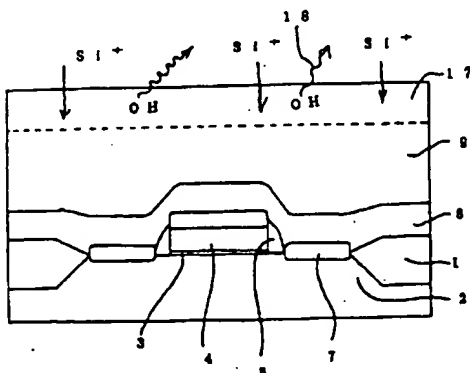
【図5】従来例を製造工程順に示す断面図である。

【図6】本発明の効果を説明する図である。

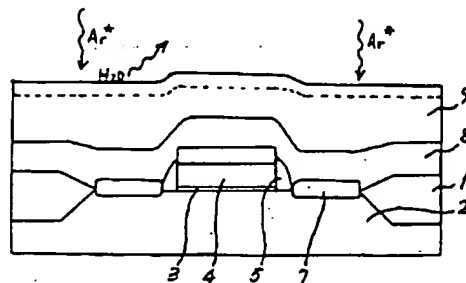
【符号の説明】

- 1 素子分離酸化膜
- 2 ウェル領域
- 3 ゲート酸化膜
- 4 ゲート電極
- 5 サイドウォール
- 6 拡散層
- 7 チタンシリサイド
- 8 酸化膜
- 9 BPSG膜
- 10 アルミ電極
- 11 プラズマ酸化膜
- 12 SOG膜
- 13 BPSG膜中からトランジスタへ拡散する水分
- 14 SOG膜からトランジスタへ拡散する水分
- 15 アルゴンイオン注入によって形成された変質層
- 16 シリコンイオン注入により形成された変質層
- 17 多量に水分を含むBPSG膜の表層
- 18 シリコン注入により放出される水分

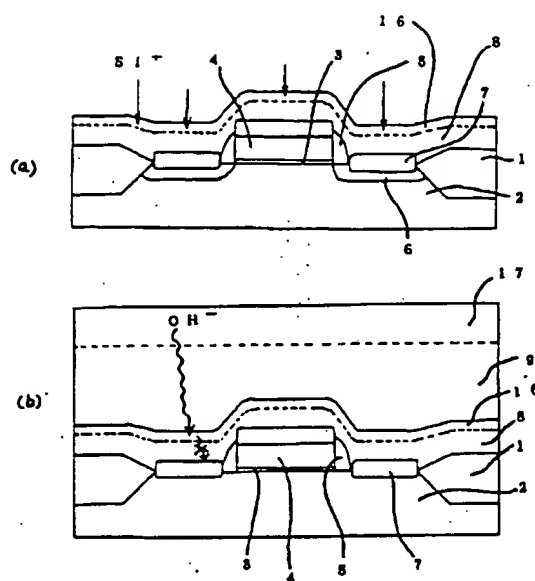
【図2】



【図5】

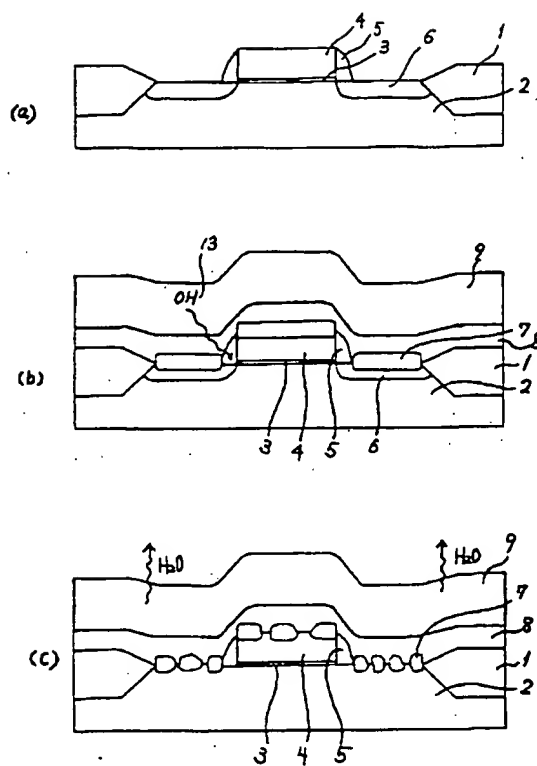


【図1】

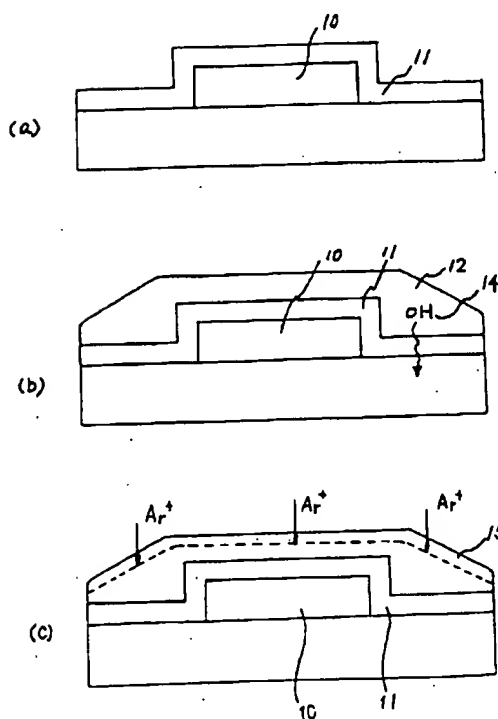


- 1 素子分離酸化膜
- 2 ウェル領域
- 3 ゲート酸化膜
- 4 ゲート電極
- 5 サイドウォール
- 6 拡散層
- 7 タンタルシリサイド
- 8 酸化膜
- 16 変質層

【図3】



【図4】





【図6】

